

**Stratified ceramic body, oxygen sensor using the same and fabrication method thereof**

Patent Number: ☐ US5522979  
Publication date: 1996-06-04  
Inventor(s): TATUMOTO HIROHIKO (JP); TANIDA SHOUZO (JP); FURUHASHI HIROSHI (JP); SUGIYAMA TOMIO (JP)  
Applicant(s):: NIPPON DENSO CO (JP)  
Requested Patent: ☐ JP8005603  
Application Number: US19950424080 19950419  
Priority Number (s): JP19940104473 19940419; JP19950035162 19950223  
IPC Classification: G01N27/26  
EC Classification: G01N27/407D  
Equivalents:

**Abstract**

An oxygen sensor has alumina porous layer on a surface of a solid electrolyte to cover electrodes and the alumina porous layer is simultaneously baked with the solid electrolyte. The alumina porous layer has baking contraction percentage which is the same range of the solid electrolyte. Alumina powder which is a starting material of the alumina porous layer includes 0.3 to 0.5  $\mu\text{m}$  of a 50% grain size, 0.4 to 1.1  $\mu\text{m}$  of a 70% grain size, and 0.8 to 4.0  $\mu\text{m}$  of a 90% grain size in a grain size distribution of weight integration frequency and further a specific surface area according to a BET method is approximately 8.5 to 11.0  $\text{m}^2/\text{g}$ . It is preferable that the baking contraction percentages of the solid electrolyte and alumina porous layer are approximately 16 to 22%.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-5603

(43) 公開日 平成8年(1996)1月12日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 27/409				
C 0 4 B 35/48				
37/00	Z			

G 0 1 N 27/ 58

B

C 0 4 B 35/ 48

B

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-35162

(22) 出願日 平成7年(1995)2月23日

(31) 優先権主張番号 特願平6-104473

(32) 優先日 平6(1994)4月19日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 辰本 洋彦

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(72) 発明者 谷田 祥三

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(72) 発明者 古橋 祥

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(74) 代理人 弁理士 碓氷 裕彦

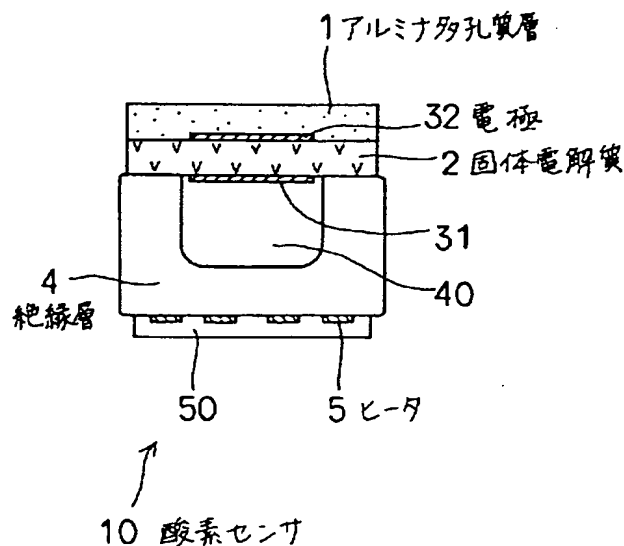
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 層状セラミックス体、並びに酸素センサ及びその製法

(57) 【要約】

【目的】 支持体及び保護膜の同時焼成が可能で、かつ両者に反り及び剥離の発生が無い層状セラミックス体、並びに酸素センサ及びその製造方法を提供すること。

【構成】 酸素センサ10は、電極32を被覆するように固体電解質2の表面に同時焼成したアルミナ多孔質層1を有している。アルミナ多孔質層1は、固体電解質と同一範囲内の焼成収縮率を有している。多孔質原料のアルミナ粉末は、重量積算度数の粒度分布における50%粒径が0.3~0.5 $\mu$ m、70%粒径が0.4~1.1 $\mu$ m、90%粒径が0.8~4.0 $\mu$ mである。BET法による多孔質原料のアルミナ粉末の比表面積は8.5~11.0 $m^2/g$ である。固体電解質2とアルミナ多孔質層1との焼成収縮率は1.6%~2.2%の範囲内にあることが好ましい。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体と、該支持体と同時焼成されアルミナ粉末によって構成されたアルミナ多孔質層とよりなり、前記支持体及びアルミナ多孔質層は互いに結合している層状セラミックス体であって、前記アルミナ多孔質層は、前記支持体と同一範囲内の16%～22%の焼成収縮率を有し、かつ前記多孔質層の原料である前記アルミナ粉末は、重量積算度数の粒度分布における50%粒径が0.3～0.5 $\mu\text{m}$ 、70%粒径が0.4～1.1 $\mu\text{m}$ 、及び90%粒径が0.8～4.0 $\mu\text{m}$ であり、かつBET法による比表面積が8.5～11.0 $\text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする層状セラミックス体。

【請求項2】 請求項1において、前記アルミナ多孔質層は、前記支持体の表面に形成されていることを特徴とする層状セラミックス体。

【請求項3】 請求項1又は2において、前記同時焼成の温度は、1300℃～1600℃であることを特徴とする層状セラミックス体。

【請求項4】 請求項1～3何れか一つにおいて、前記アルミナ多孔質層の気孔率は、5%～30%であることを特徴とする層状セラミックス体。

【請求項5】 被測定ガスに晒される第1表面及び基準ガスに晒される第2表面を有し、且つ被測定ガス中の酸素濃度に応じた出力信号を発する固体電解質と、前記固体電解質の前記第1表面及び前記第2表面に各々形成された被測定ガス側電極及び基準ガス側電極と、前記被測定ガス側電極を被覆するように前記固体電解質の前記第1表面に形成され、且つ前記固体電解質と同時焼成されたアルミナ粉末よりなるアルミナ多孔質層とを有する酸素センサであって、前記アルミナ多孔質層は、前記固体電解質と同一範囲内の16%～22%の焼成収縮率を有し、かつ前記多孔質層の原料である前記アルミナ粉末は、重量積算度数の粒度分布における50%粒径が0.3～0.5 $\mu\text{m}$ 、70%粒径が0.4～1.1 $\mu\text{m}$ 、及び90%粒径が0.8～4.0 $\mu\text{m}$ であり、かつBET法による比表面積が8.5～11.0 $\text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする酸素センサ。

【請求項6】 請求項5において、前記同時焼成温度は、1300℃～1600℃であることを特徴とする酸素センサ。

【請求項7】 請求項5において、前記アルミナ多孔質層の気孔率は、5%～30%であることを特徴とする酸素センサ。

【請求項8】 ジルコニア及びイットリア系からなる部分安定化ジルコニア粉末を成形して所望形状になされ、焼成収縮率が16%～22%の範囲内となる固体電解質成形体を得る工程と、アルミナ粉末に有機バインダーを混合してシート状とした多孔質層成形体を得る工程と、

前記固体電解質成形体の表面に、焼成後多孔質となる電極ペーストを塗布する工程と、

前記固体電解質成形体の表面に、前記電極ペーストを覆うようにして前記多孔質成形体を配置する工程と、

前記多孔質成形体、前記電極ペースト及び前記固体電解質成形体の全体を1300℃～1600℃の温度範囲内で焼成する工程とを具備する酸素センサの製造方法であって、

前記アルミナ粉末は、重量積算度数の粒度分布における50%粒径が0.3～0.5 $\mu\text{m}$ 、70%粒径が0.4～1.1 $\mu\text{m}$ 、及び90%粒径が0.8～4.0 $\mu\text{m}$ であり、かつBET法による比表面積が8.5～11.0 $\text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする酸素センサの製造方法。

【請求項9】 請求項8において、前記固体電解質成形体は被測定ガスに晒される第1表面及び基準ガスに晒される第2表面を備えており、前記電極ペーストは前記第1表面に形成されることを特徴とする酸素センサの製造方法。

【請求項10】 請求項8又は9において、前記同時焼成温度は、1300℃～1600℃であることを特徴とする酸素センサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、層状セラミックス体、並びにこれを用いた酸素センサ及びその製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に自動車のエンジンの空燃比は、排気ガス成分中に酸素センサを配置し、その酸素濃度を検出することにより測定される。酸素センサとしては、従来、例えば、センサ部の中心となる固体電解質と、該固体電解質を加熱するヒータとを一体化した積層型の酸素センサがある。

【0003】 この酸素センサは、固体電解質の両側に一対の電極を設け、この電極の内、排気ガス側に位置する電極を保護するために、固体電解質の表面には該電極を覆うようにして、多孔質保護膜が形成してある。前記保護膜は、予め焼成された固体電解質の表面及び排気ガス側電極の表面にスピネル粉末をプラズマ溶射して形成されていた。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記従来の方法においては、固体電解質の焼成と保護膜の形成とを別々に分けて行なうため、酸素センサの製造工程を複雑にする主要因となっていた。そのため、保護膜と固体電解質を含む酸素センサの同時焼成の要求が高くなってきた。しかし、前記の同時焼成は、保護膜と固体電解質との焼成収縮率を合わせ込むことが必要であり、実現が困難なものとしていた。

【0005】 さらに、酸素センサの排気ガス側電極上に

形成される保護膜は、被測定ガスを透過させ、被測定ガス側電極に到達させることが必須であり、そのため多孔質であることが要求される。一方、固体電解質は緻密質であることが要求される。それ故、保護膜と固体電解質とは、単なる同時焼成が可能だけでなく、同時焼成後には、保護膜において、所望の気孔率を得る必要があり、保護膜と固体電解質との同時焼成をより一層困難なものとしていた。

【0006】そこで、従来、電極の保護膜として、1次粒子が凝集接合することによって構成された2次粒子からなるセラミック原料を用い、該セラミック原料の焼成収縮率と粒径とをそれぞれ1次、2次粒子の粒径により調整した酸素センサが提案されている（特開平5-148039号公報）。しかし、この酸素センサにおいても、前記1次粒子、2次粒子の調整が困難である。

【0007】本発明はかかる従来の問題点に鑑み、支持体と保護膜との同時焼成が可能で、かつ両者に反り及び剥離の発生が無い層状セラミックス体、並びにこれを用いた酸素センサ及びその製造方法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の発明は、支持体と、該支持体と同時焼成されアルミナ粉末によって構成されたアルミナ多孔質層とよりなり、前記支持体及びアルミナ多孔質層は互いに結合している層状セラミックス体であって、前記アルミナ多孔質層は、前記支持体と同一範囲内の16%～22%の焼成収縮率を有し、かつ前記多孔質層の原料である前記アルミナ粉末は、重量積算度数の粒度分布における50%粒径が0.3～0.5 $\mu\text{m}$ 、70%粒径が0.4～1.1 $\mu\text{m}$ 、及び90%粒径が0.8～4.0 $\mu\text{m}$ であり、かつBET法による比表面積が8.5～11.0 $\text{m}^2/\text{g}$ であるという技術的手段を採用するものである。

【0009】請求項2記載の発明は、請求項1において、前記アルミナ多孔質層は、前記支持体の表面に形成されているという技術的手段を採用するものである。請求項3記載の発明は、請求項1において、前記同時焼成の温度は、1300～1600℃であるという技術的手段を採用するものである。請求項4記載の発明は、請求項1～3何れか一つにおいて、前記アルミナ多孔質層の気孔率は、5%～30%であるという技術的手段を採用するものである。

【0010】請求項5記載の発明は、被測定ガスに晒される第1表面及び基準ガスに晒される第2表面を有し、且つ被測定ガス中の酸素濃度に応じた出力信号を発する固体電解質と、前記固体電解質の前記第1表面及び前記第2表面に各々形成された被測定ガス側電極及び基準ガス側電極と、前記被測定ガス側電極を被覆するように前記固体電解質の前記第1表面に形成され、且つ前記固体電解質と同時焼成されたアルミナ粉末よりなるアルミナ

多孔質層とを有する酸素センサであって、前記アルミナ多孔質層は、前記固体電解質と同一範囲内の16%～22%の焼成収縮率を有し、かつ前記多孔質層の原料である前記アルミナ粉末は、重量積算度数の粒度分布における50%粒径が0.3～0.5 $\mu\text{m}$ 、70%粒径が0.4～1.1 $\mu\text{m}$ 、及び90%粒径が0.8～4.0 $\mu\text{m}$ であり、かつBET法による比表面積が8.5～11.0 $\text{m}^2/\text{g}$ であるという技術的手段を採用するものである。

【0011】請求項6記載の発明は、請求項5において、前記同時焼成温度は、1300℃～1600℃であるという技術的手段を採用するものである。請求項7記載の発明は、請求項5において、前記アルミナ多孔質層の気孔率は、5%～30%であるという技術的手段を採用するものである。請求項8記載の発明は、ジルコニア及びイットリア系からなる部分安定化ジルコニア粉末を成形して所望形状になされ、焼成収縮率が16%～22%の範囲内となる固体電解質成形体を得る工程と、アルミナ粉末に有機バインダーを混合してシート状となした多孔質層成形体を得る工程と、前記固体電解質成形体の表面に、焼成後多孔質となる電極ペーストを塗布する工程と、前記固体電解質成形体の表面に、前記電極ペーストを覆うようにして前記多孔質成形体を配置する工程と、前記多孔質成形体、前記電極ペースト及び前記固体電解質成形体の全体を1300℃～1600℃の温度範囲内で焼成する工程とを具備する酸素センサの製造方法であって、前記アルミナ粉末は、重量積算度数の粒度分布における50%粒径が0.3～0.5 $\mu\text{m}$ 、70%粒径が0.4～1.1 $\mu\text{m}$ 、及び90%粒径が0.8～4.0 $\mu\text{m}$ であり、かつBET法による比表面積が8.5～11.0 $\text{m}^2/\text{g}$ であるという技術的手段を採用するものである。

【0012】請求項9記載の発明は、請求項8において、前記固体電解質成形体は被測定ガスに晒される第1表面及び基準ガスに晒される第2表面を備えており、前記電極ペーストは前記第1表面に形成されるという技術的手段を採用するものである。請求項10記載の発明は、請求項8又は9において、前記同時焼成温度は、1300℃～1600℃であるという技術的手段を採用するものである。

【0013】ところで、本発明において、アルミナ粉末の重量積算度数の粒度分布における50%粒径が0.3 $\mu\text{m}$ 未満の場合、70%粒径が0.4 $\mu\text{m}$ 未満の場合、又は90%粒径が0.8 $\mu\text{m}$ 未満の場合には、アルミナ多孔質層の気孔率が小さくなり、被測定ガスの透過が不十分になり、センサの応答性が悪くなるという問題が生じる。

【0014】一方、50%粒径が0.5 $\mu\text{m}$ を超える場合、70%粒径が1.1 $\mu\text{m}$ を超える場合、又は90%粒径が4.0 $\mu\text{m}$ を超える場合には、アルミナ多孔質層

の焼成収縮率が小さくなり、アルミナ多孔質層と支持体との間に、反り及び剝離が発生しやすくなる。本発明において、粒度分布の測定方法について説明をする。本発明において用いた粒度分布の基本測定方法は、沈降法粒度分布測定法である。その測定原理は、液相中に分散した固体粒子の、沈降速度がその大きさによって異なる性質を利用したものであり、時間的、空間的に変化する懸濁液中の粒子濃度を測定することによって粒度分布を求める手法である。例えば、本発明のアルミナ粉末のように粒径の異なる多分散径の場合、その粒径を $D_{p1}$ 、 $D_{p2}$ 、 $D_{p3}$ とし( $D_{p1} > D_{p2} > D_{p3}$ )、それぞれの粒子が測定面を通過する時刻を $t_1$ 、 $t_2$ 、 $t_3$ とすると、図6に示すように、 $t_2 < t < t_3$ では、 $D_{p3}$ の粒子のみ沈降し、 $t_1 < t \leq t_2$ では、 $D_{p2}$ と $D_{p3}$ の粒子が沈降し、 $0 < t \leq t_1$ では $D_{p1}$ と $D_{p2}$ と $D_{p3}$ の粒子が沈降しており、図7のようにそれぞれの時間で懸濁液中の粒子濃度が $C$ が変化する。ここで、横軸は数式1により時間から粒径に換算され(ストークス則)、縦軸の濃度は初期濃度 $C_0$ で無次元化すれば、ふるい下積算頻度となるので、図8のように、濃度の変化がそのまま積算分布となる。

【0015】

【数1】

$$D_{pi} = \sqrt{\frac{18\mu}{g(\rho_p - \rho_l)} \frac{H}{t}}$$

【0016】 $D_{pi}$ ：時刻 $t$ に液面より深さ $H$ の位置で沈降する粒子径

$g$ ：重力加速度  $\rho_p$ ：粒子密度  $\rho_l$ ：液体密度

$\mu$ ：液体粘度

ここで、本発明に用いた具体的測定方法について説明する。測定装置はマイクロメリテック社性の沈降式セディグラフ5100型を使用した。この装置は、ある深さでの一定時間後の粒子の量的変化(懸濁液の粒子濃度)をX線の透過度を測定し、透過X線強度の変化により粒度分布を求めるものである。

【0017】例えば、試料粒子を分散させ、液面より深さ $H$ の位置でX線を透過すると、入射X線強度 $I_0$ と透過X線強度 $I(t)$ との間には、次式のLambert-Beerの法則が成り立つ。

【0018】

$$【数2】 I(t) = I_0 \cdot e^{-kC}$$

ここで、 $C$ は時間 $t$ における懸濁液中の粒子濃度、 $k$ は定数

又、時間 $t$ における粒子濃度は重量基準のふるい上積算頻度 $R(D_{p1})$ と次式で関係付けられる。

【0019】

$$【数3】 C = C_0 \{1 - R D_{p1}\}$$

そして、数2、3を整理することにより、次式によって粒度分布が求められる

【0020】

【数4】

$$1 - R D_{p1} = \frac{1}{k C_0} \ln \frac{I_0}{I(t)}$$

ここで、 $\ln$ は自然対数である。なお、%表示の場合は数4で求めた値に100%を乗算する。

【0021】そして、図5の縦軸が数4のふるい下積算分布(%)を、横軸が数1の $D_{p1}$ を、各々表す。次に、比表面積の測定方法(BET法)について説明する。比表面積とは、物質単位当たりの表面積であり、重量を基準にとった場合は重量基準比表面積といい、体積を基準にとった場合は、体積基準比表面積という。単に、比表面積という場合、前者を指すことが殆どであり、本発明の明細書中で述べている比表面積も重量基準比表面積である。

【0022】比表面積の測定法としては、本発明では、気体吸着法の物理吸着法(BET法)を採用した。この気体吸着法の基本原理を次に説明する。即ち、試料への気体の吸着量を実測し、次に示すBET式に従って単分子層吸着量に換算し、更にそれを吸着分子数に換算し、吸着分子1個が試料の表面上で占める断面積を乗算することにより、試料の表面積を求める。比表面積( $m^2/g$ )とは試料1g当たりの表面積をいう。

【0023】前記測定方法は粉体試料の表面に大きさの分かった分子を吸着させて、その吸着量から比表面積を求めるものである。この方法の基礎式はBETの式、即ちBrunauer、Emmett、Terrerの多分子層吸着理論式である。BET方式は、吸着物質の飽和蒸気圧を $P_0$ 、吸着平衡次の圧力を $P$ 、その時の吸着量を $V$ とすると、次式である。

【0024】

【数5】

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m K} + \frac{K-1}{V_m K} \frac{P}{P_0}$$

ここで、 $V_m$ は単分子吸着量であり、 $K$ は定数である。

【0025】前記数5において、 $\{P/V(P_0 - P)\}$ と $(P/P_0)$ を、図9の縦軸と横軸にすれば、その直線の切片と勾配とから $V_m$ と $K$ が求められる。なお、数5は $(P/P_0)$ が0.05~0.35の範囲内でよく成立することが確かめられている。数5における定数 $K$ は例えば窒素吸着の場合、大きな値をとる。従って、数5は近似的に次の式となる。

【0026】

【数6】

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} \frac{P}{P_0}$$

となり、1組の $P$ 、 $V$ が求められれば、 $V_m$ は計算でき

る。これを一点法という。本発明ではこの1点法を採用した。この場合、 $(P/P_0)$ が0.3ぐらいのところ  
で測定するとよいとされている。一方、 $V_m$ を求める簡便な方法として、吸着等温曲線(図9参照)の直線部分の始まる点の吸着量 $V_m$ とする(図9における点Bの値)方法も多く用いられている。

【0027】そして、単分子吸着量 $V_m$ が求まり、吸着分子1個の専有面積 $\sigma$ がわかれば粉体試料の比表面積は次式で得られる。

【0028】

$$【数7】 S = V_m N \sigma$$

ここで、 $N$ はアボガドロ数( $6.06 \times 10^{23}$ )で、 $V_m$ はモル単位で表す。以上が吸着法による粉体比表面積の測定原理である。この吸着法によると、粉体粒子表面の割れ目、裂け目、洞穴等に分子が吸着するので、全粒子表面の大きさが測定できることになる。

【0029】本発明において、アルミナ粉末の比表面積は、 $8.5 \text{ m}^2/\text{g} \sim 11.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である。 $8.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合には、焼成収縮率が小さくなったり、気孔率が目標より大きくなったりする恐れがある。一方、 $11.0 \text{ m}^2/\text{g}$ を超える場合には、焼成収縮率が大きくなったり、気孔率が目標より小さくなったりする恐れがある。

【0030】前記アルミナ粉末の比表面積は、マイクロメリテック社製の測定機(表1参照)を使用し、上述のBET法により求められる。本発明において、アルミナ多孔質層と支持体とは同時焼成される。該同時焼成の温度は、 $1300 \sim 1600^\circ\text{C}$ であることが好ましい。 $1300^\circ\text{C}$ 未満の場合には、焼成が不十分であるため、アルミナ多孔質層の気孔率が目標よりも小さくなってしまふ恐れがある。一方、 $1600^\circ\text{C}$ を超える場合には、焼成が過剰となり、アルミナ多孔質層の気孔が消滅し、目標を満足することができない恐れがある。なお、好ましい範囲は $1400^\circ\text{C} \sim 1500^\circ\text{C}$ である。

【0031】本発明において、前記支持体とアルミナ多孔質層との焼成収縮率は、 $16\% \sim 22\%$ の範囲内に設定される。 $16\%$ 未満の場合には、支持体、多孔質層の焼成が不十分で、強度不足、気孔率が大きすぎる恐れがある。一方、 $22\%$ を超える場合には、多孔質層が緻密になり過ぎ、目標とする気孔率が得られない恐れがある。なお、好ましい範囲は $17\% \sim 20\%$ である。

【0032】本発明において、前記アルミナ多孔質層の気孔率は、 $5\% \sim 30\%$ であることが好ましい。 $5\%$ 未満の場合には、アルミナ多孔質層を通過する流体の拡散速度が低下する恐れがある。一方、 $30\%$ を超える場合には、アルミナ多孔質層の強度が低下し、支持体から剥離しやすくなる恐れがある。本発明において、前記支持体としては、例えば後述するとき酸素センサにおける固体電解質、或いは触媒担体におけるアルミナ、コーゼライト等がある。

【0033】前記固体電解質の主成分としては、ジルコニアが用いられ、安定化剤としては $\text{MgO}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ が用いられるが、特に、導電性、耐腐食性の点で、 $\text{Y}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 系の部分安定化ジルコニアを用いることが好ましい。前記電極としては、白金( $\text{Pt}$ )、パラジウム( $\text{Pd}$ )、ロジウム( $\text{Rh}$ )、又はハフニウム( $\text{Hf}$ )、これらにジルコニア( $\text{ZrO}_2$ )を混ぜたもの、或いはこれらの任意な組み合わせの合金を用いる。又、電極は、多孔質であることが好ましい。これにより、固体電解質への被測定流体の拡散を促進することができる。

【0034】

【作用及び発明の効果】本発明の層状セラミックス体においては、アルミナ多孔質層を構成する多孔質層の原料であるアルミナ粉末が、重量積算度数の粒度分布における $50\%$ 粒径、 $70\%$ 粒径、及び $90\%$ 粒径が前記の範囲内にあり、BET法による比表面積は $8.5 \sim 11.0 \text{ m}^2/\text{g}$ である。この範囲内にすることにより、 $1400 \sim 1600^\circ\text{C}$ の焼成温度域でアルミナ多孔質層は多孔質となり、又、アルミナ多孔質層の焼成収縮率が支持体の焼成収縮率と同一範囲内にある。

【0035】それ故、アルミナ多孔質層と支持体とを同時焼成することができる。又、この同時焼成をした場合にも、アルミナ多孔質層及び固体電解質に反り及び剥離が発生せず、かつ両者は確実に結合する。このため、アルミナ多孔質層は、支持体の保護膜として十分に機能することができる。又、前記層状セラミックス体を用いた酸素センサは、前記アルミナ多孔質層を、固体電解質上に設けた被測定ガスに晒される被測定ガス側電極の保護膜として用いている。そのアルミナ多孔質層は、適度な多孔性を有し、かつ支持体と同一範囲内の焼成収縮率である。そのため、アルミナ多孔質層は、反ることなく、かつ剥離することもなく、固体電解質に密着する。

【0036】それ故、アルミナ多孔質層は、外部雰囲気汚れ成分が固体電解質上に形成された被測定電極に侵入するのを防止し、酸素を固体電解質上の被測定電極に拡散させることができる。このため、固体電解質上に形成された、排気側の被測定電極と、大気側の基準電極との間で酸素濃度差による電極反応が行われ、その酸素濃度差に応じた起電力が得られる。あるいは排気側の酸素濃度に基づく限界電流値が得られる。

【0037】従って、前記酸素センサによれば、酸素濃度を正確に測定することができる。以上のごとく、本発明によれば、支持体と保護膜との同時焼成が可能で、かつ両者の間に反り及び剥離の発生が無い層状セラミックス体、並びにこれを用いた酸素センサ及びその製造方法を提供することができる。

【0038】

【実施例】

(実施例1) 本発明の実施例にかかる酸素センサについ

て、図1、図2を用いて説明する。本例の酸素センサは、図1に示すごとく、センサ部の固体電解質2とヒータ5とを一体化した、積層型の酸素センサ10である。酸素センサ10は、固体電解質2の両側に設けた一對の電極31、32と、外側の電極32を被覆するように固体電解質2の表面に形成されたアルミナ多孔質層1とを有している。アルミナ多孔質層1は、固体電解質2及び固体電解質2上に形成された電極31、32と同時焼成されている。

【0039】電極31、32は、図2に示すごとく、リード線310、320を介して、端子311、321と接続している。アルミナ多孔質層1は固体電解質2上に設けた電極32の保護膜であり、固体電解質2はアルミナ多孔質層1の支持体である。固体電解質2は、 $Y_2O_3-ZrO_2$ 系の部分安定化ジルコニアである。電極31は基準ガス側電極であり、電極32は、被測定ガス側電極である。電極31は固体電解質2の内、基準ガスに晒される側の表面に形成され、又電極32は固体電解質2の内、被測定ガスに晒される側の表面に形成されている。そして、両電極は、多孔質の白金である。

【0040】ヒータ5は、焼成後、緻密質のアルミナよりなるヒータ用シート50の表面に形成されている。固体電解質2とヒータ用シート50との間には、電極31に空気を導入するための大気導入口40が形成された絶縁層4が介在している。次に、前記酸素センサ10の製造方法について説明する。まず、 $Y_2O_3-ZrO_2$ 系の部分安定化ジルコニアを、バインダー及び可塑剤と混合し、シート状に成形し、固体電解質2に用いる未焼成のシートを得る。バインダーはポリビニルブチラールであり、可塑剤は、フタル酸ジブチルである。

【0041】次に、固体電解質2のシートの両側に電極31、32を印刷する。電極31、32は、触媒作用を有し、焼成後多孔質となる白金ペーストである。又、アルミナ、可塑剤、及びバインダーの混合物をシート状に成形し、未焼成のヒータ用シート50を得る。このヒータ用シートに用いるアルミナ原料は、重量積算度数の粒度分布における50%粒径が $0.25\mu m$ の粉末であり、BET法による比表面積は $11.0m^2/g$ である。可塑剤は、ジブチルフタレートである。バインダーは、ポリビニルブチラールである。

【0042】次に、このヒータ用シート50の上に導電発熱体のヒータ5をスクリーン印刷法によりパターン印刷する。又、アルミナ多孔質層の形成のために、アルミナ粉末60重量%と、有機バインダー10重量%と、可塑剤10重量%と、有機溶剤20重量%との混合物を、シート状に成形し、アルミナ多孔質層1に用いる未焼成のシートを作る。

【0043】この多孔質層の原料であるアルミナ粉末は、重量積算度数の粒度分布における50%粒径が $0.37\mu m$ 、70%粒径が $0.57\mu m$ 、90%粒径が

2.3 $\mu m$ であり、かつBET法による比表面積は、 $9.4m^2/g$ である。有機バインダーはポリビニルブチラールである。可塑剤は、ジブチルフタレートである。有機溶剤は、エタノール、1-ブタノール、及び2-ブタノールを、それぞれ同重量ずつ添加し、混合したものである。

【0044】又、射出成形により、大気導入口40を設けた断面U字状の未焼成の絶縁層4を成形する。絶縁層4は、アルミナとバインダーとよりなる。これに用いたアルミナ原料は、重量積算度数の粒度分布における50%粒径が $0.25\mu m$ の粉末であり、BET法による比表面積は $11.0m^2/g$ である。バインダーは、ワックス、エチレン-酢酸ビニル共重合、及びアクリルの混合物である。

【0045】次に、前記のように成形した絶縁層4の上部に、前記のように電極31、32を設けた固体電解質2用シートを積層する。更に、該固体電解質2の電極31を被覆するように固体電解質2用シートの表面に、前記アルミナ多孔質層1用シートを積層する。又、絶縁層4の下部に前記ヒータ用シート50を積層する。次に、これらを大気中、 $1470^\circ C$ の温度で2時間、同時焼成する。これにより、図1、図2に示す酸素センサ10を得る。

【0046】前記酸素センサ10は、固体電解質2とアルミナ多孔質層1との間に反り及び剥離の発生が無い良好な接合焼成品であった。アルミナ多孔質層1の焼成収縮率は18.9%であった。アルミナ多孔質層1は、焼成により多孔質体となり、その気孔率は13.3%であった。固体電解質2の焼成収縮率は16~20%の範囲内にあり、その平均値は18.0%であった。固体電解質2及び絶縁層4は、同時焼成により緻密質となり、電極31、32は多孔質になる。

【0047】尚、本例においては、固体電解質2用シート、アルミナ多孔質層1用シート、絶縁層4用射出成形体、及びヒータ用シート50を、それぞれ単独に成形し、その後これらを積層し、同時焼成したため、各部材の形状及び厚みの管理が容易で、材料歩留まりが良かった。その結果、酸素センサの製造コストの低減化が可能となった。

【0048】(比較例) 本比較例は、アルミナ多孔質層に用いるアルミナ粉末として、重量積算度数の粒度分布における50%粒径が $0.61\mu m$ 、70%粒径が1.3 $\mu m$ 、及び90%粒径が3.6 $\mu m$ で、かつ、BET法による比表面積が $8.8m^2/g$ のアルミナ粉末を用いて、酸素センサを作製した。その他の条件は、実施例1と同様である。

【0049】本例において得られた酸素センサは、アルミナ多孔質層が固体電解質から剥離した。アルミナ多孔質層の焼成収縮率は13.2%であった。固体電解質の焼成収縮率は16~20%の範囲内にあり、その平均値



は18.0%であった。アルミナ多孔質層の気孔率は、38.6%であった。このことから、アルミナ粉末の粒径が本発明の範囲外にあり、又アルミナ多孔質層の焼成収縮率が固体電解質の焼成収縮率の範囲内に無い場合には、アルミナ多孔質層が剥離することがわかる。

【0050】(実施例2)本例は、図3に示すごとく、コップ型の酸素センサ100である。酸素センサ100は、一端が開口し他端が閉じているコップ型の固体電解質2と、固体電解質2の内側及び外側にそれぞれ設けた電極31、32と、固体電解質2の内部に挿着されたヒータ5とを有している。固体電解質2の表面上には、電極31を被覆するようにアルミナ多孔質層1が形成されている。アルミナ多孔質層1と固体電解質2とは、同時焼成されている。

【0051】次に、前記酸素センサ100の製造方法において説明する。まず、多孔質層の原料としてアルミナ粉末60重量%を、実施例1で用いた有機バインダー10重量%、可塑剤10重量%、及び有機溶剤20重量%と混合し、シート状に成形し、アルミナ多孔質層1用の未焼成のシートを得る。多孔質層原料のアルミナ粉末は、重量積算度数の粒度分布における50%粒径が0.30 $\mu$ m、70%粒径が0.40 $\mu$ m、90%粒径が0.89 $\mu$ mであり、かつBET法による比表面積は、10.8m<sup>2</sup>/gである。

【0052】一方、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>系の部分安定化ジルコニアに、バインダーと水を混合し、噴霧乾燥した後、乾式プレスでコップ状に成形して、未焼成の固体電解質2を得る。次に、固体電解質2の内側面及び外側面に、電極31、32を塗布する。電極31、32は、触媒作用を有し、焼成後多孔質となる白金ペーストである。

【0053】次に、固体電解質2の外側面に、シート状のアルミナ多孔質層1用シートを巻きつけ、これらを大気中で1420℃の温度で2時間同時焼成する。その後、コップ型の固体電解質2の内部にヒータ5を挿入、固定する。これにより、酸素センサ100を得る。アルミナ多孔質層1の焼成収縮率は17.4%であり、気孔率は8.4%であった。固体電解質2の焼成収縮率は16~20%の範囲内にあり、その平均値は19.0%であった。アルミナ多孔質層1と固体電解質2には反り及び剥離の発生がなかった。

【0054】(実施例3)本例においては、多孔質層の

原料として表1に示す種々のアルミナ粉末を用いて、実施例1と同様に、積層型酸素センサを作製し、これらを本発明にかかる試料2~6、比較例としての比較試料C1及びC7~C11とした。前記各試料について、アルミナ多孔質層の焼成収縮率及び気孔率を被測定し、アルミナ多孔質層と固体電解質との間の反り及び剥離の発生が有無について評価した。その結果を表1に示した。

又、これらの試料について、多孔質層原料のアルミナ粉末の比表面積とアルミナ多孔質層の焼成収縮率との関係を図4に示した。

【0055】表1より知られるごとく、本発明に係る試料2~6の酸素センサにおいては、アルミナ多孔質層及び固体電解質に反り及び剥離が発生しなかった。又、表1及び図4より知られるように、アルミナ多孔質層の焼成収縮率は、16.0~18.9%であり、固体電解質の焼成収縮率(16.0~20.0%)と同一範囲内の値であった。又、アルミナ多孔質層の気孔率は8.4~27.4%であり、固体電解質の電気化学的反応に適した被測定ガスの拡散を実現させることができた。本発明の酸素センサによれば、被測定ガス中の酸素濃度を正確に被測定することができた。

【0056】一方、比較試料C1においては、出発原料の粒径が微細であるため1400~1500℃の焼成温度では、焼成が進み過ぎるために、アルミナ多孔質層が多孔質とならず、気孔率が0%であった。又、比較試料C8~C11においては、アルミナ多孔質層及び固体電解質の間に反り及び剥離が発生した。その理由は、比較試料C8~C11では、多孔質層原料のアルミナ粉末の焼成収縮率が、固体電解質の平均焼成収縮率18.0%と著しく異なり、固体電解質の焼成収縮率の範囲16.0~20.0%から外れているためである。

【0057】以上の結果より、アルミナ多孔質層が固体電解質と同一範囲内の焼成収縮率を有し、多孔質層の原料であるアルミナ粉末の、重量積算度数の粒度分布における50%粒径が0.3~0.5 $\mu$ m、70%粒径が0.4~1.1 $\mu$ m、90%粒径が0.8~4.0 $\mu$ mであり、かつBET法による比表面積が8.5~11.0m<sup>2</sup>/gである場合には、同時焼成により、アルミナ多孔質層と固体電解質との間の反り及び剥離が無い、良好な接合焼成体を得られることがわかる。

【0058】

【表1】

表1 検討結果

	試料	50%粒径 ( $\mu\text{m}$ )	70%粒径 ( $\mu\text{m}$ )	90%粒径 ( $\mu\text{m}$ )	比表面積 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	気孔率 (%)	焼成収縮率 (%)	評価	判定
比較例	C1	0.25	0.35	0.79	11.0	0	18.0	気孔無し	×
本 発 明	2	0.30	0.40	0.89	10.8	8.4	17.4	問題無し	○
	3	0.33	0.43	1.8	10.1	10.6	17.3	↑	○
	4	0.37	0.57	2.3	9.4	13.3	18.9	↑	○
	5	0.41	0.71	2.8	9.1	20.5	17.9	↑	○
	6	0.47	1.1	2.8	8.6	27.4	17.2	↑	○
	C7	0.55	0.66	0.88	4.9	11.8	16.0	↑	○
比 較 例	C8	0.35	0.38	1.0	11.9	10.5	20.6	若干の 反り有り	△
	C9	0.61	1.3	3.6	8.8	38.6	13.2	反り大	×
	C10	0.76	1.3	4.2	10.2	30.3	14.8	反り大	×
	C11	0.95	1.2	2.0	3.5	36.9	9.7	割離発生	×

アルミナ粉末の比表面積は、マイクロメリティック社製のフロソープⅡ2300型を使用し、BET法により求められる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の、積層型の酸素センサの説明図。

【図2】実施例1の、積層型の酸素センサの斜視図。

【図3】実施例2の、コップ型の酸素センサの説明図。

【図4】実施例3の、アルミナ粉末の比表面積と焼成収縮率との関係を示すグラフ。

【図5】本発明の、アルミナ粉末の重量積算度数の粒度分布を示すグラフ。

【図6】分散沈降法の測定原理の一部を示すグラフ。

【図7】分散沈降法の測定原理の一部を示すグラフ。

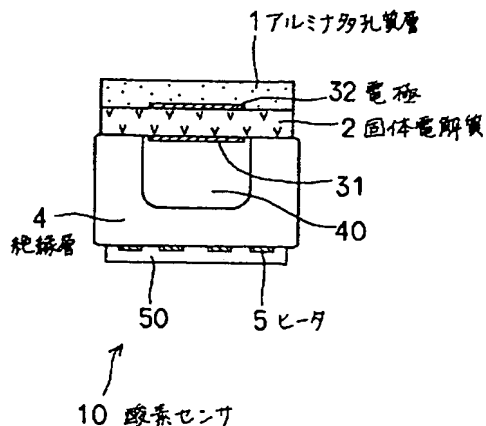
【図8】分散沈降法の測定原理の一部を示すグラフ。

【図9】比表面積の測定原理の一部を示すグラフ。

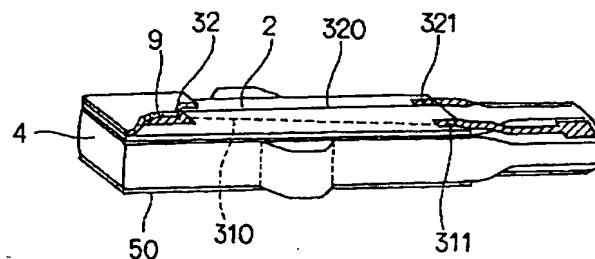
【符号の説明】

- 1 アルミナ多孔質層
- 10、100 酸素センサ
- 2 固体電解質
- 31、32 電極
- 4 絶縁層
- 5 ヒータ

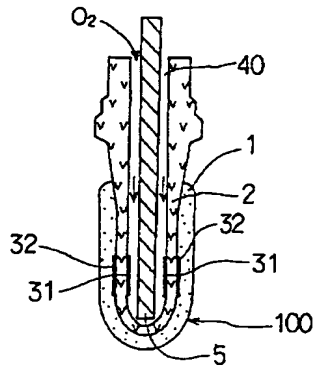
【図1】



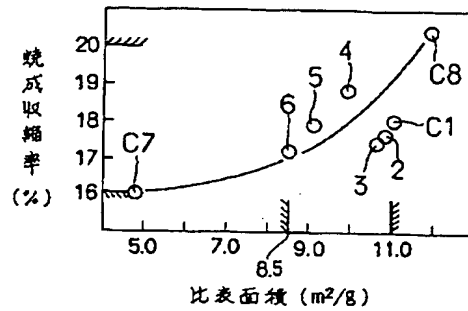
【図2】



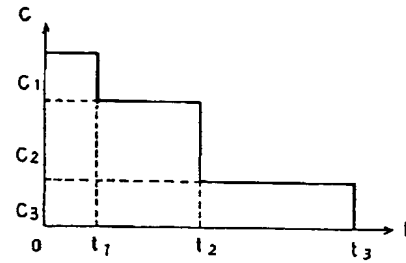
【図3】



【図4】

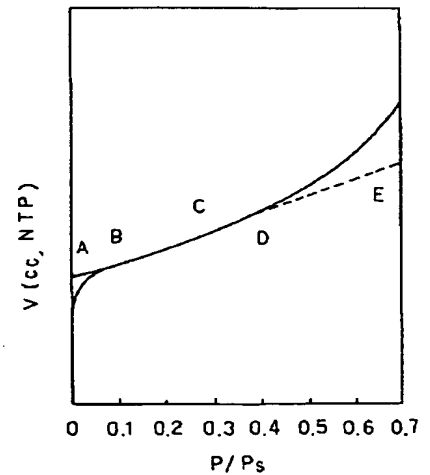
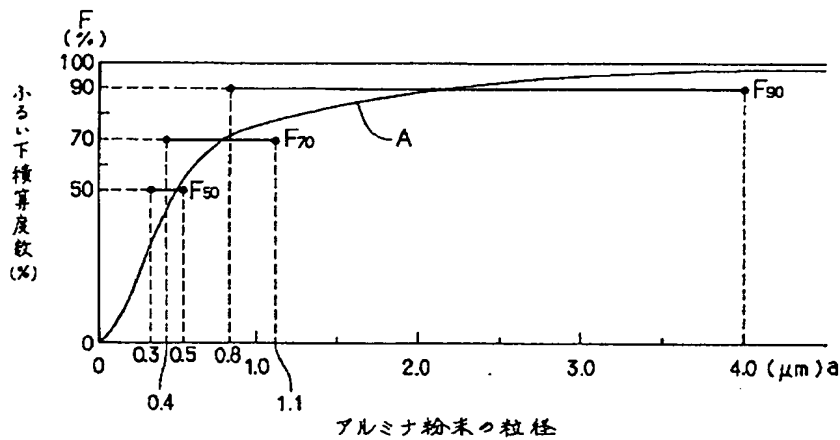


【図7】

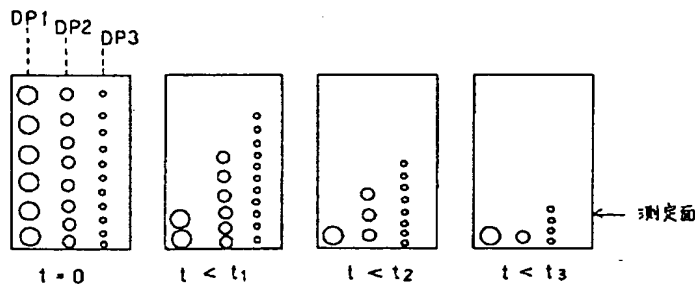


【図9】

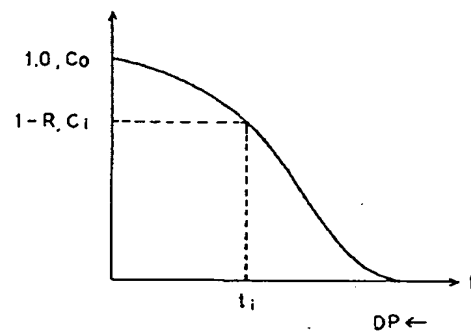
【図5】



【図6】



【図8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 6

C 0 4 B 38/00

G 0 1 N 27/41

識別記号

庁内整理番号

3 0 3 Z

F I

技術表示箇所

G 0 1 N 27/46

3 2 5 L

3 2 5 D

(72) 発明者 杉山 富夫

愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 日本電  
装株式会社内